

Center for Environmental
Science in Saitama (CESS)

平成27年度環境研究総合推進費研究成果発表会

環境研究の最前線

2015/10/23, 都道府県会館

新規環境汚染物質？ シリコン化合物の環境汚染実態を探る

埼玉県環境科学国際センター 堀井勇一

低分子ポリジメチルシロキサンの高精度分析法開発と
環境汚染実態の解明【5RFb-1202】

堀井 勇一, 蓑毛康太郎 埼玉県環境科学国際センター



シリコーンの様々な用途

建設



建築用保護材、シーラント、建築用ガスケットなど

電子・電気



エレクトロニクス（絶縁性素材）、アプライアンス（OA機器用ロール）、電力・ケーブル（ポリマー碍子）など

パーソナル・ライフスタイル



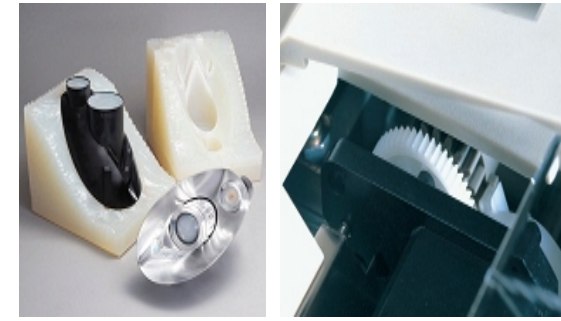
メディカルケア（カテーテル）、化粧品、シャンプー、リンス、制汗剤、ワックス、調理器具、おしゃぶりなど

自動車



ガスケット、電装部品、プラグブーツ、ラジエターホース、ドアシールなど

一般産業

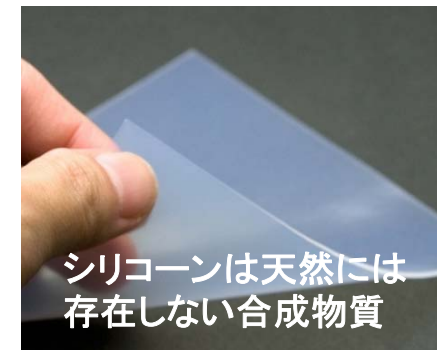


産業用型どり、プラスチック添加剤、消泡剤、ドライクリーニング溶剤など

シリコーンとは

シリコーン (Silicone)、有機シリコン、(ポリジメチル)シロキサン

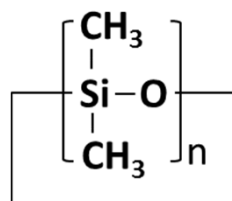
- ケイ素-酸素 (Si-O) 結合のケイ素にメチル基などが結合した化合物の総称
- 構造的に環状シロキサンと鎖状シロキサンに分類される(これらを総じて以後、シロキサン類とする)
- シロキサン類のポリマーが、いわゆるシリコーン



シリコン (Silicon)

- ケイ素 (原子番号14) のこと

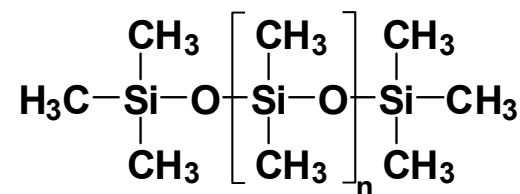
環状シロキサン



n = 3, 4, 5, 6...

[] 内のユニットが n 個環状につながっていて、それぞれ D3 (n=3), D4 (n=4), D5 (n=5)... と略語で呼ばれる

鎖状シロキサン



n = 0, 1, 2, 3, 4...

[] 内のユニットが n 個鎖状につながっていて、それぞれ L2 (n=0), L3 (n=1), L4 (n=3)... と略語で呼ばれる

シロキサン類の性質とその利用

性質：耐熱・耐寒性、電気絶縁性、化学的安定性、撥水性、低い表面張力

- パーソナルケア製品（シャンプー、コンディショナー、化粧品、制汗スプレー等）
- 電気・電子機器（絶縁性・熱制御の部品、ケーブル類）
- 建設材料（シーラント）
- 医療機器（カテーテル、コンタクトレンズ）
- 調理器具（容器、ヘラ）
- ベビーケア製品（ほ乳瓶、おしゃぶり）

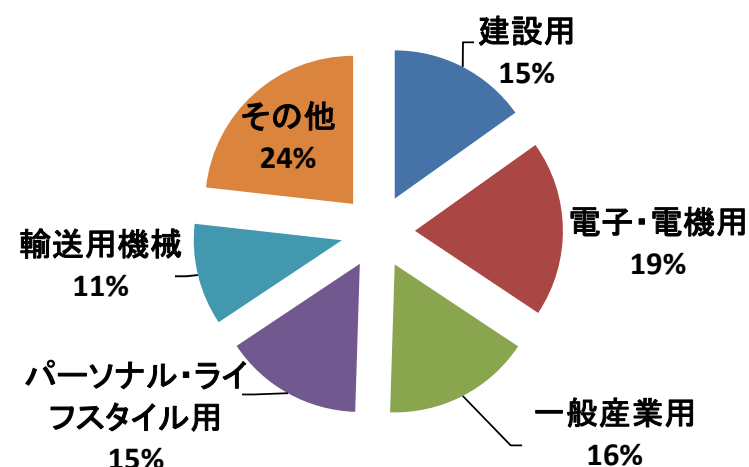
国内出荷量；年間117,000トン（2009年）

シリコン工業会ホームページ

パーソナルケア製品などに出荷量の15%
（17,550トン）相当が使用される

シロキサン類の使用量：約300 mg/日/人
（Horii et al. 2008）

国内の使用割合



使用過程において大気中へ揮散、又は
生活排水として水環境中へ排出

環状シロキサンは新規の環境汚染物質？

 **ScienceNordic**
<http://scienordic.com/siloxanes-soft-shiny-%E2%80%93-and-dangerous>

Health Society & Culture Environment Technology Agriculture & Fisheries Natural Sci

Siloxanes: Soft, shiny – and dangerous?

August 28, 2015 - 05:30

 Article from NILU - Norwegian Institute for Air Research

For the last decade, Norwegian scientists have had their eyes on the chemicals that make our hair shiny and our skin soft. Siloxanes have greased our daily life for many years, while slowly seeping out into our environment. Now the politicians are going to decide whether we can continue to use them – or not.

欧米では排出量削減や使用制限が検討されている

- カナダ環境保護法: 工場排水の目標値 (<17.3 µg/L or <3 kg/年, 2013)
- EU: 水系排出用途への使用制限を提案 (2015)
- 米国: TSCA優先評価物質への選定 (2012)

➡ 国内での環境濃度は???

難分解性 (P)

底質中半減期 > 180日

D4: 49–588日
D5: 1,278日
D6: >1,278日

Xu and Muller 2008, Xu et al. 2010

生物蓄積性 (B)

BCF > 5000 LKg⁻¹

D4: 12,400 LKg⁻¹
D5: 7,060–13,300 Lkg⁻¹
D6: 302 LKg⁻¹ (計算値)

Fackler et al. 1995, Drottar 2005, Environment Canada 2008

毒性 (T)

魚類に対する慢性
無影響濃度

D4: 4.4 µg/L (ニジマス)
D5: 14 µg/L (ニジマス)
D6: 4.4 µg/L (ハヤ類)

Sousa et al. 1995, Lee 2009, Drottar 2005

研究目的

国内初の水環境モニタリングを実施し、VMSの環境汚染実態を解明する

①高精度分析法開発 (H24)

- 分析バックグラウンドの低減・管理
- 水・底質・生物試料の分析法開発
- 精度管理データの整備

②排出源データの整備及び環境中への排出状況把握 (H25)

- 下水処理施設の詳細調査
- 発生源周辺の水環境調査

③環境汚染実態の解明 (H24-26)

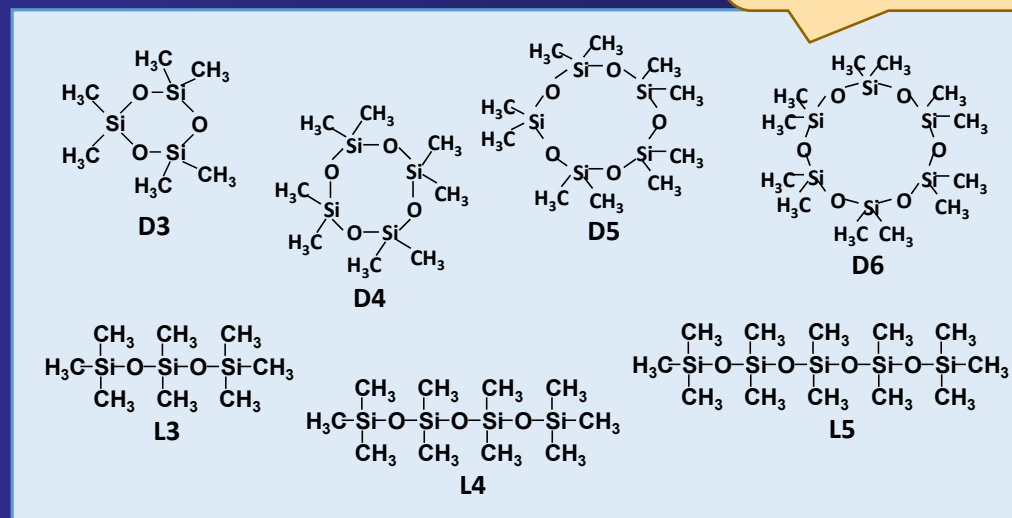
- 東京湾流域を対象に表層水、底質、生物の濃度分布調査
- 環境動態、生物蓄積特性の解析
- 環境リスク評価

研究協力

- サンプルングなど (東京久栄、埼玉漁連)
- 分析関連 (ゲステル、大塚製薬)
- 国外試料の収集 (産総研、動衛研、香港市立大)
- 下水調査 (埼玉県下水道局・下水道公社)
- 分析法標準化 (産総研、産環協)
- 意見交換 (シリコーン工業会)

①高精度分析法開発 ～パーティラップ法の応用～

【対象物質】
揮発性メチルシロキサン: VMS

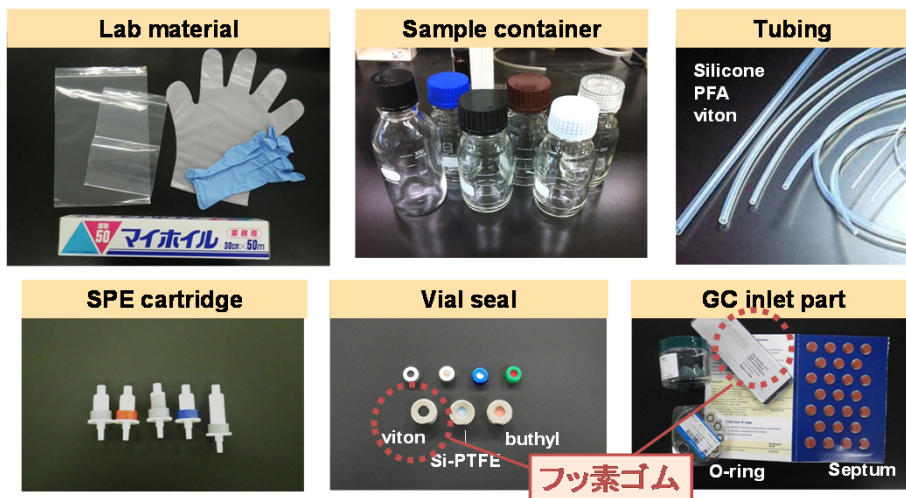


高精度分析法開発 ～水中VMSの分析法～

課題①: ブランクの低減・管理

コンタミを低減しなければ、高精度分析は困難

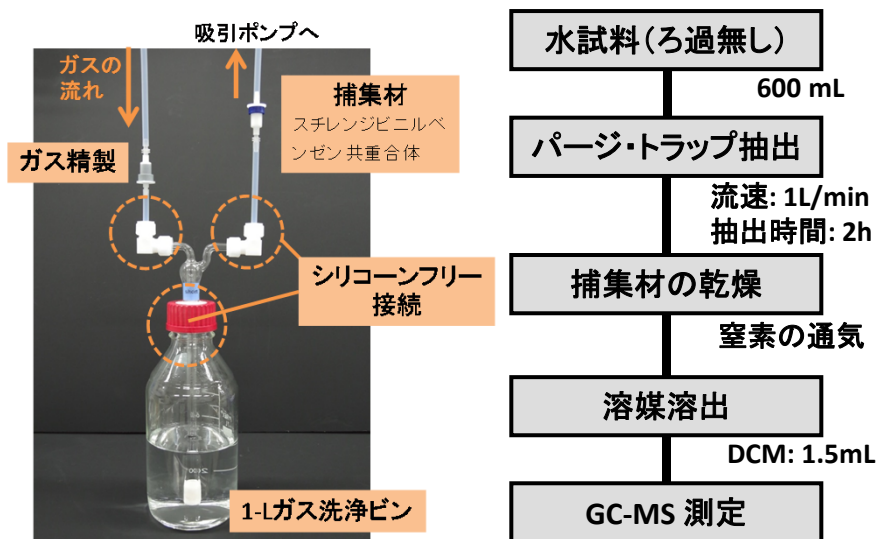
- 使用機材のVMS溶出試験: できる限りシロキサン類を含まないものを選定
- GC/MSの分析条件検討: 試料溶媒やGC注入口温度の最適化



課題②: 高い揮発性を持つ

一般的な固相抽出法が利用できない

- 対象物質の揮発性を活かし、パージ・トラップによる抽出法を採用。懸濁態も効率よく抽出できるように、抽出条件を最適化(超音波アシスト、浴槽50°Cで加温)



同位体希釈法による分析

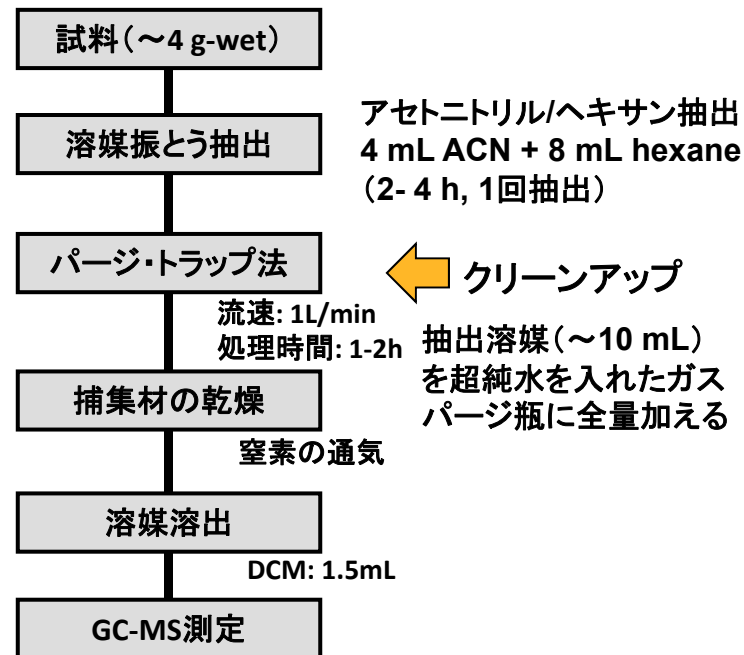
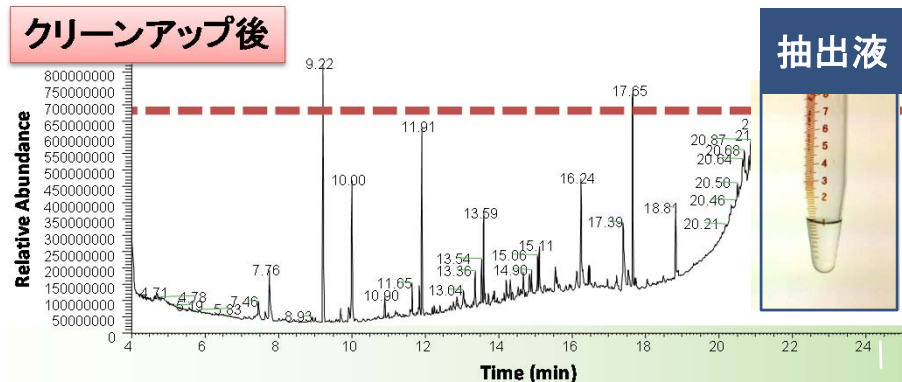
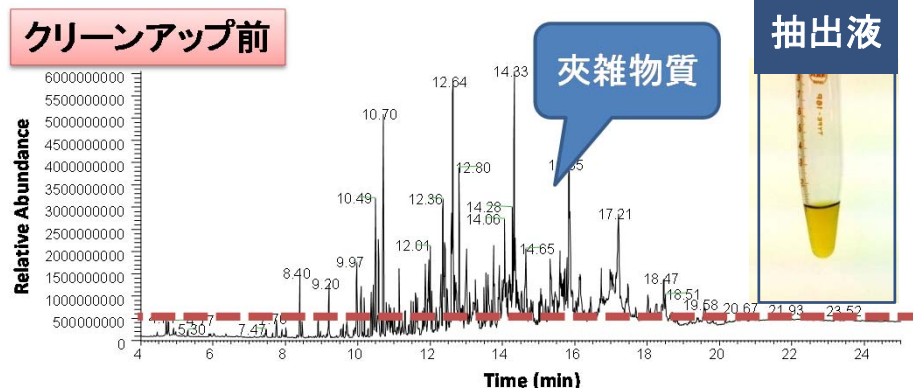
開発した分析法を基にした国際標準化を展開中

高精度分析法開発 ～底質及び魚類中VMSの分析法～

課題：クリーンアップ法の確立

抽出液をGC/MSへそのまま注入するため、装置への負荷が極めて大きい

→ 抽出液をパージ・トラップ法を用いてクリーンナップ
着色物質や脂質等の難揮発成分を除去する方法を確立

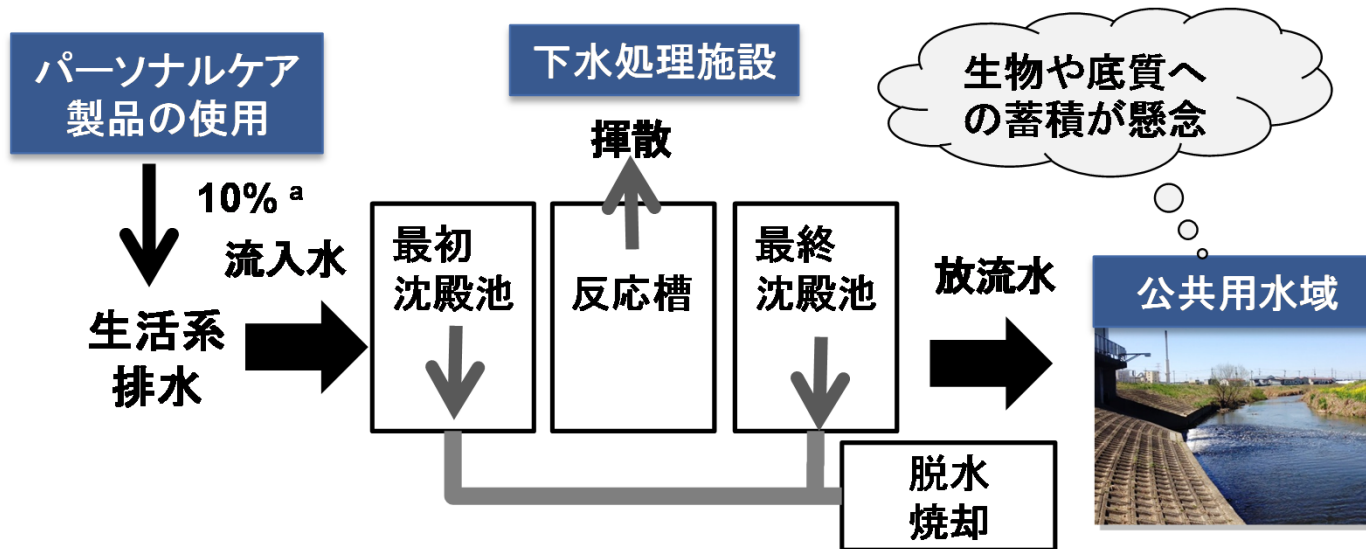


同位体希釈法による分析

②排出源データの整備及び 環境中への排出状況把握

～下水処理施設の詳細調査～

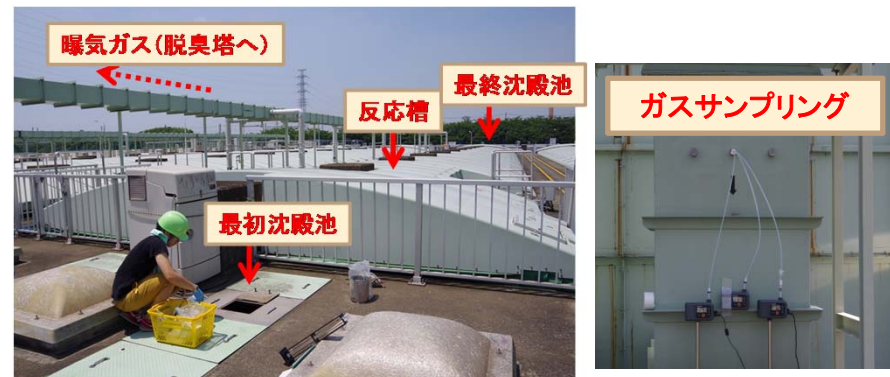
下水処理施設を介したVMSの水系への排出



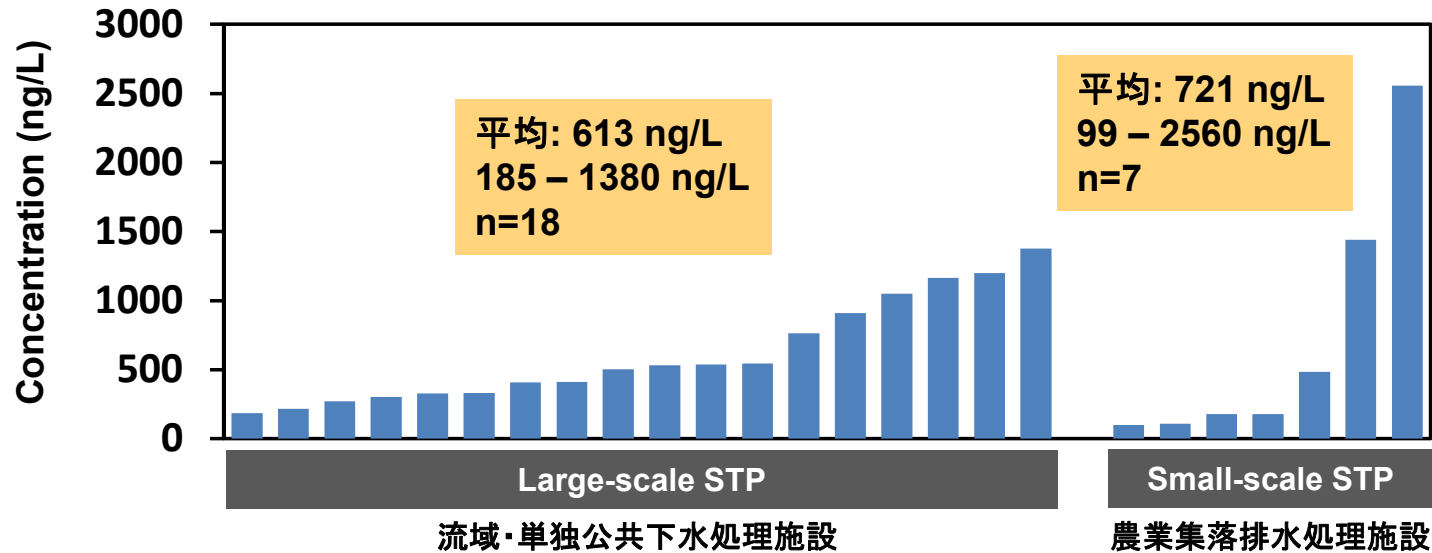
- 放流水調査: 排出実態の把握 (大小規模の25施設)
- マスバランス調査(埼玉県流域下水の9施設)
- 日内変動調査(生活サイクルとの関連)

【採取試料】

- 流入水、最初沈殿池出口水、活性汚泥混合液、最終沈殿池水、放流水
- 汚泥(固形物として排出、焼却)
- 曝気ガス(大気へ排出)

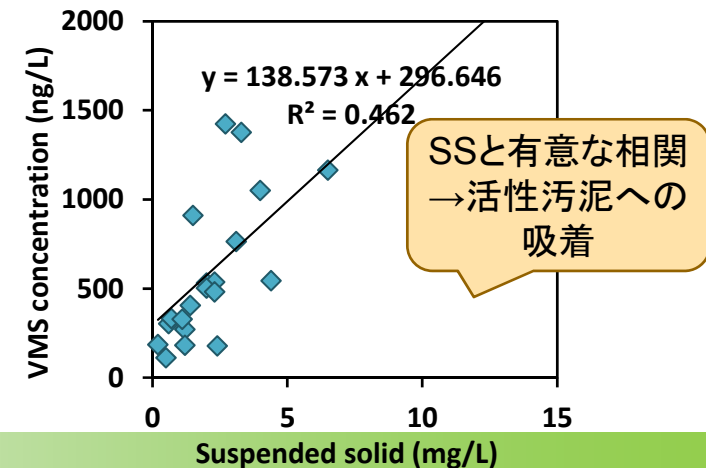


下水処理施設からのVMS排出実態



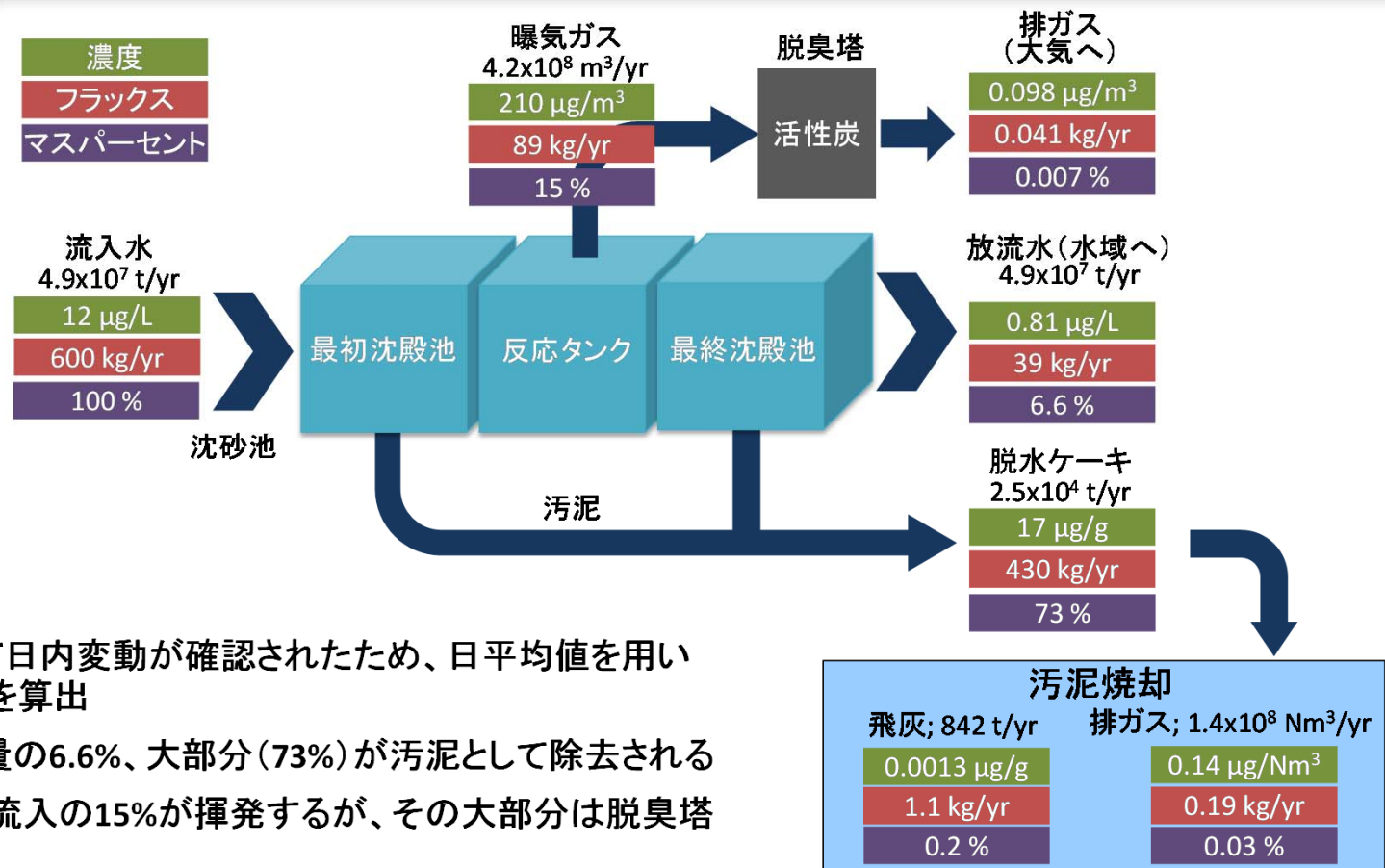
下水放流水中のΣVMS濃度分布 (ng/L)

- 河川水濃度の2～3倍で検出
→ 主な排出源であることが示唆
- SS量と有意な相関
→ 活性汚泥の除去効率を上げればVMS排出量を低減できる



下水処理施設におけるVMSのマスバランス

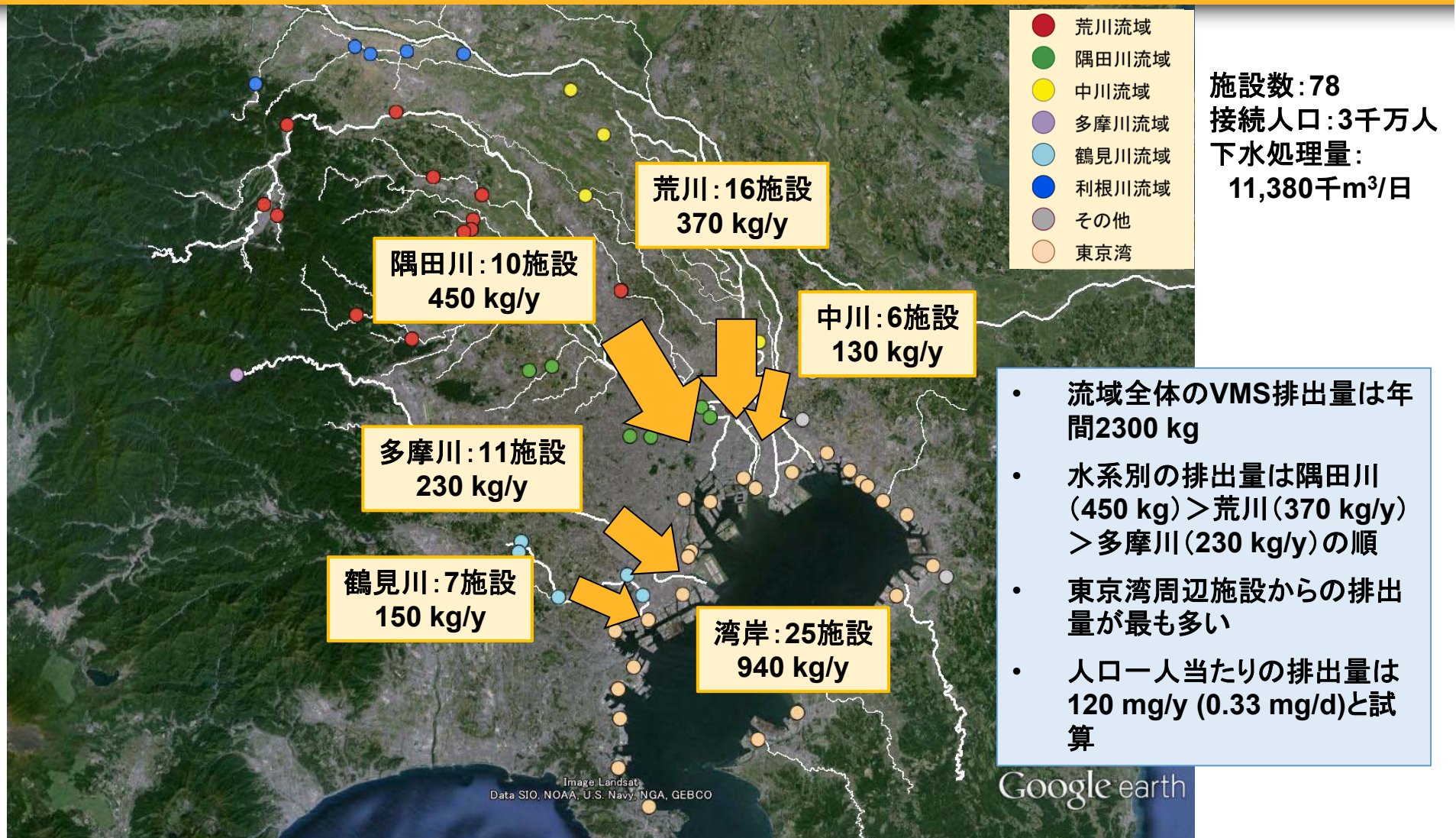
7 化合物の合計



- 流入水について日内変動が確認されたため、日平均値を用いてマスバランスを算出
- 放流量は流入量の6.6%、大部分(73%)が汚泥として除去される
- 曝気ガスとして流入の15%が揮発するが、その大部分は脱臭塔で捕集される
- 汚泥焼却により含有するVMSの99%以上が熱分解し、焼却灰及び排ガスとしての排出は流入の0.2%と極少量
- 県下水道局・下水道公社と連携し詳細なマスバランス調査を実施



東京湾流域における下水処理施設を介した VMS排出量推計



平成23年度版下水道統計(データ欠落分については計画値を使用)

VMS実測値のない施設については、実測値の幾何平均値(516 ng/L, n=18)を用いて推算

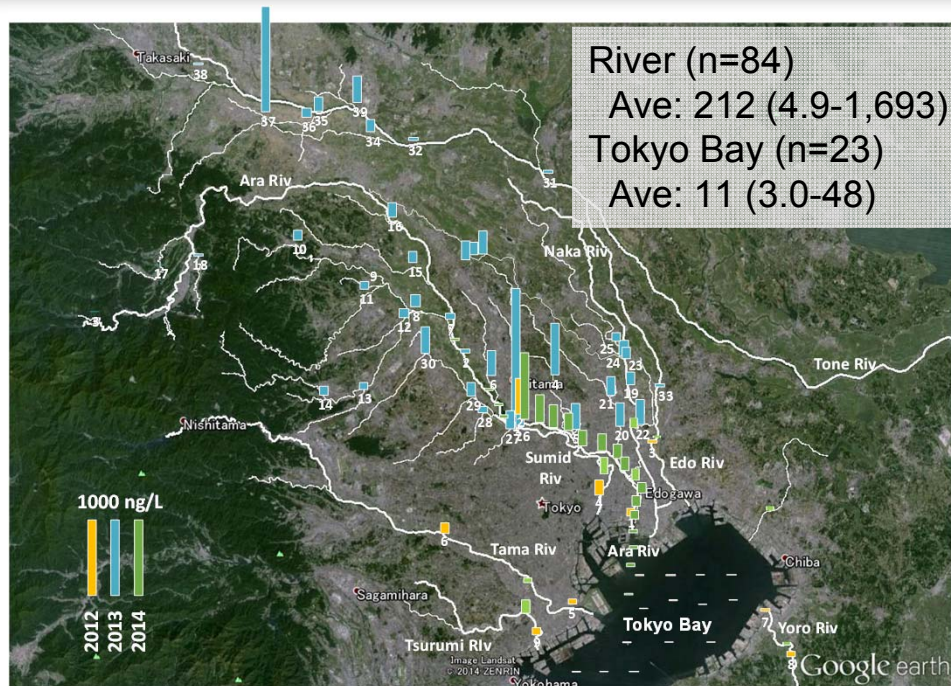
14 VMS排出量はD3, D4, D5, D6, L3, L4, L5の合計値で表示

③環境汚染実態の解明

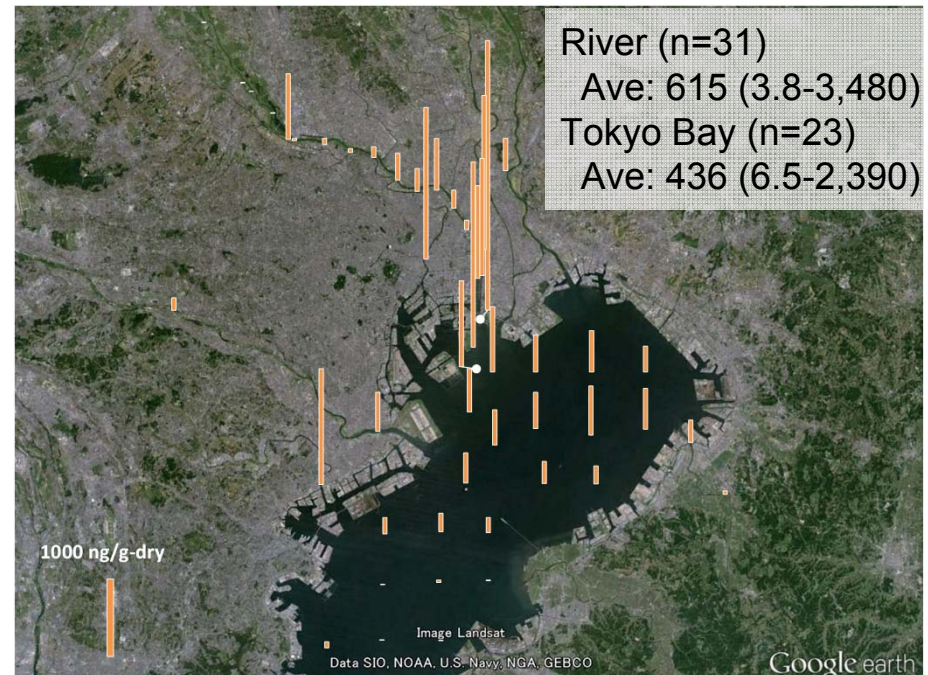
(1) 東京湾流域における 環境モニタリング



水質・底質中のVMS濃度分布



水中ΣVMS濃度分布 (ng/L)

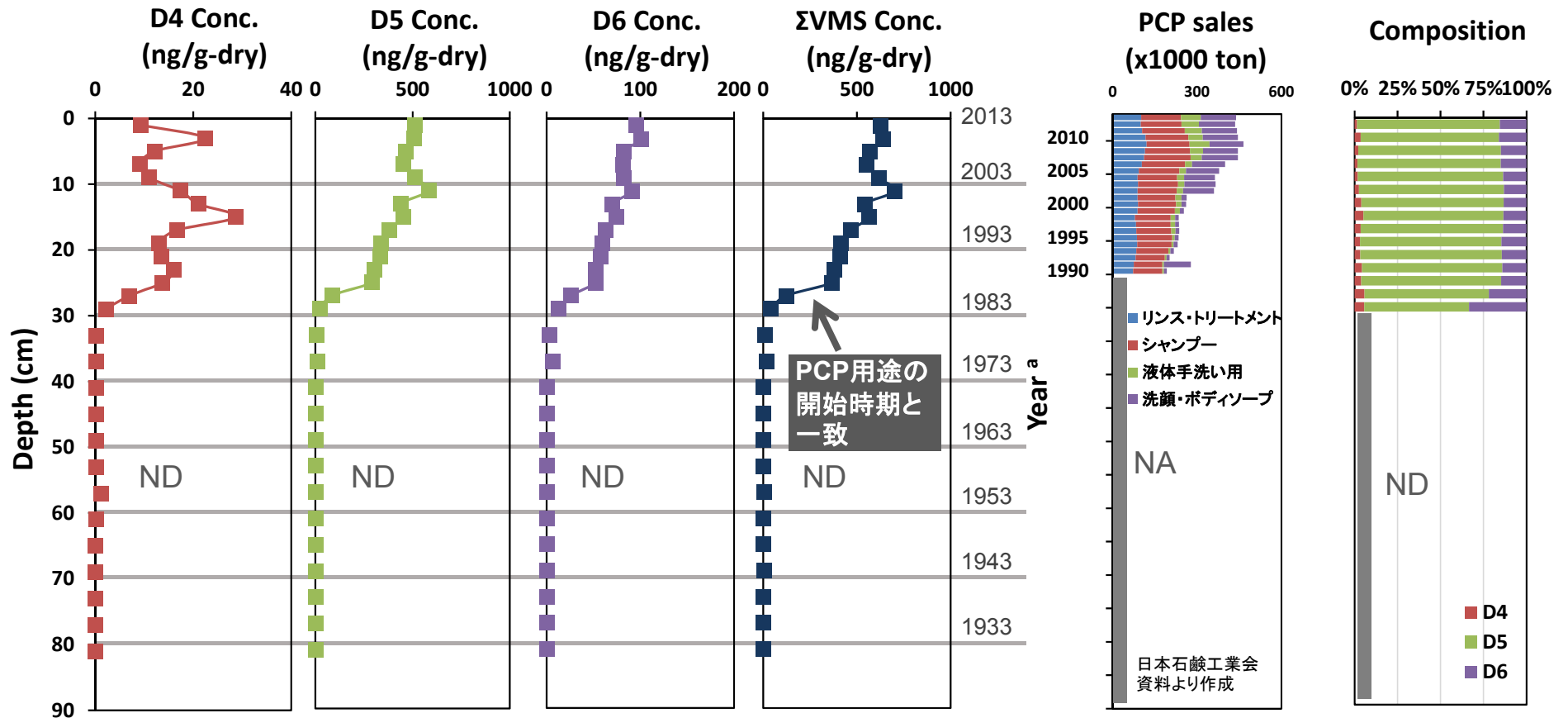
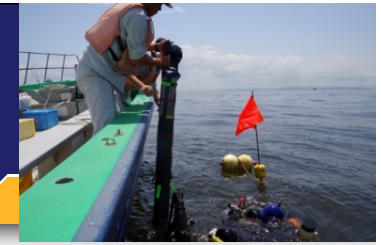


底質中ΣVMS濃度分布 (ng/g-dry)

- 国内初となる水環境モニタリングを実施
- 下水や生活雑排水の影響の強い河川(荒川下流や利根川支流等)で比較的高い値
- 水質汚濁の指標であるTOCと有意な正の相関有り
- 年間調査により夏季に低く、冬季に高い濃度分布を確認 →水温及び河川流量に依存した季節変動
- 東京湾では河川からの負荷により湾奥部で高値

- 河川中流部では低く、河口域で高くなる傾向
→粒子沈着に応じた濃度分布
- 河口域の濃度は“μg/g-dry”オーダーと底質への蓄積が確認された

東京湾底質コアを用いるVMS汚染の歴史的復元



- 過去の同一地点コア試料から得られた堆積速度(1 cm/y)^aを用いてVMS濃度変遷を復元
- VMSは深さ30 cm以浅(80年代)から検出。上方に向かって濃度増加し、表層付近では横ばい傾向
- D4のみ14-16 cm(1998年)をピークに減少傾向が見られる。→1995年頃からPCP用溶剤がD4からD5へ順次転換したことが反映していると示唆
- Flux-ΣVMS (0-10 cm): 72-142 ng/cm²/y

東京湾流域における魚類調査

荒川上流
(浦山ダムほか)
オオクチバス・
ブルーギルなど

元荒川(下水処
理場、上下流)
コイ類、フナ類、
オイカワなど

荒川中流域
コイ類、フナ類、オオクチ
バス、コクチバスなど

多摩川中流域
ニゴイ、オイカワ

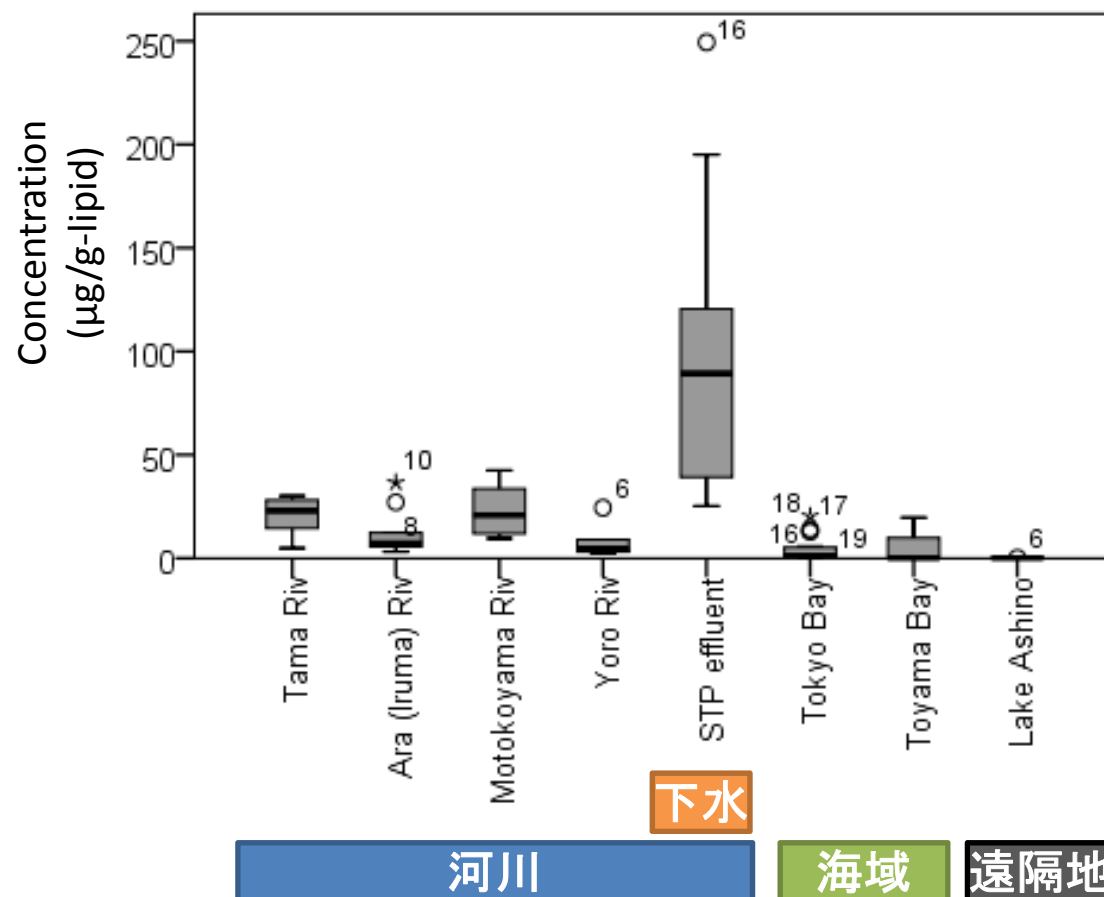
東京湾
スズキ、カレイ、
アナゴ、カサゴ、
ボラなど

養老川流域
ニゴイ、オイカワ

遠隔地
(芦ノ湖)
ニジマス



魚類中のVMS濃度分布(μg/g脂質重量あたり)



河川

平均値: 8~97 μg/g-lipid

河川<下水放流口

→下水(点源)の影響を確認

ブラックバス<コイ・フナ類

→ベントスや藻類を食む魚類
で高値

東京湾

平均値: 4.7 μg/g-lipid

(富山湾: 5.0 μg/g-lipid)

底生魚(カレイ・ホウ)で高値?

→スズキ、アナゴの高次魚類
への高蓄積は認められない

魚類に対する生物蓄積性評価

生物蓄積係数 (BAF)

生物蓄積性の基準

$$BAF_i = C_{i-fish} / C_{i-water} \geq 5,000$$

C_{i-fish} : 魚類中濃度 ($\mu\text{g}/\text{kg-wet}$)

$C_{i-water}$: 水中濃度 ($\mu\text{g}/\text{L}$)

生物相－底質蓄積係数 (BSAF)

$$BSAF_i = C_{i-fish} / C_{i-sed} \geq 1$$

C_{i-fish} : 魚類中濃度 ($\mu\text{g}/\text{g-lipid}$)

C_{i-sed} : 底質中濃度 ($\mu\text{g}/\text{g-oc}$)

生物－底質間のフガシティ比 ($F_{biota/sed}$)

$$F_{biota/sed} = BSAF * d_{lipid} * K_{oc} / K_{ow} \geq 1$$

d_{lipid} : 脂質密度 (0.9)

フガシティは、化学物質が媒体から媒体へ逃げ出そうとする力 (escaping tendency) であり、各相のフガシティは、フガシティ(f) = 化学物質濃度 / フガシティ容量 と表される。

Gobas (2014)

【各生物蓄積指標の平均値】

	場所	D4	D5	D6
BAF	河川	8,500	4,800	840
	下水放流口	28,700	11,100	900
	東京湾	28,900	41,500	2,600
BSAF	河川	0.23	0.46	0.05
	東京湾	0.85	0.41	0.08
$F_{biota/sed}$	河川	0.0023	0.0041	0.0001
	東京湾	0.0042	0.00051	0.00064

- D4及びD5のBAF平均値が概ね5,000以上
→ 生物蓄積が示唆
- BSAFの平均値はいずれも1未満。ただし、D4, D5についてチチブ、ボラ、マコガレイなどが1以上 → 生物蓄積が示唆
- フガシティ比については、いずれの化合物も1を大きく下回る → 生物希釈が示唆

栄養段階を考慮した生物蓄積性調査が必要
→ 東京湾: TMF < 1 (シリコン工業会、ECHA報告書)

環境媒体別の環状VMS濃度組成比較



河川水中濃度組成を基準にした各媒体におけるVMS比

Sed/Water ratio

D4	D5	D6
0.46	0.99	1.48

香港データ除く

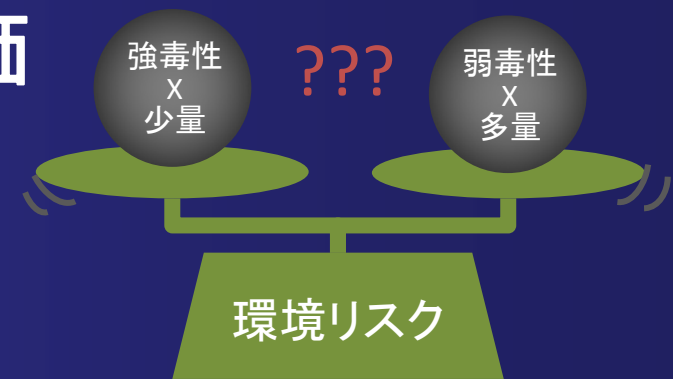
Fish/Water ratio

D4	D5	D6
1.76	1.01	0.33

- いずれの媒体においてもD5が高く約8割を占める。→日用品等の寄与が大きいことを示唆
- 水環境中における分配により(分解や大気への拡散も考慮する必要はあるが)、底質中ではD6の割合が、魚類中ではD4の割合が、それぞれ増加する傾向が確認された

③環境汚染実態の解明

(2)環境リスク評価



ハザード比(Hazard Quotient; HQ)

個々の化学物質に対する環境リスク指標

$$\text{HQ} = \text{環境濃度} / \text{予測無影響濃度(PNEC)}$$

HQ \geq 1: リスクを懸念

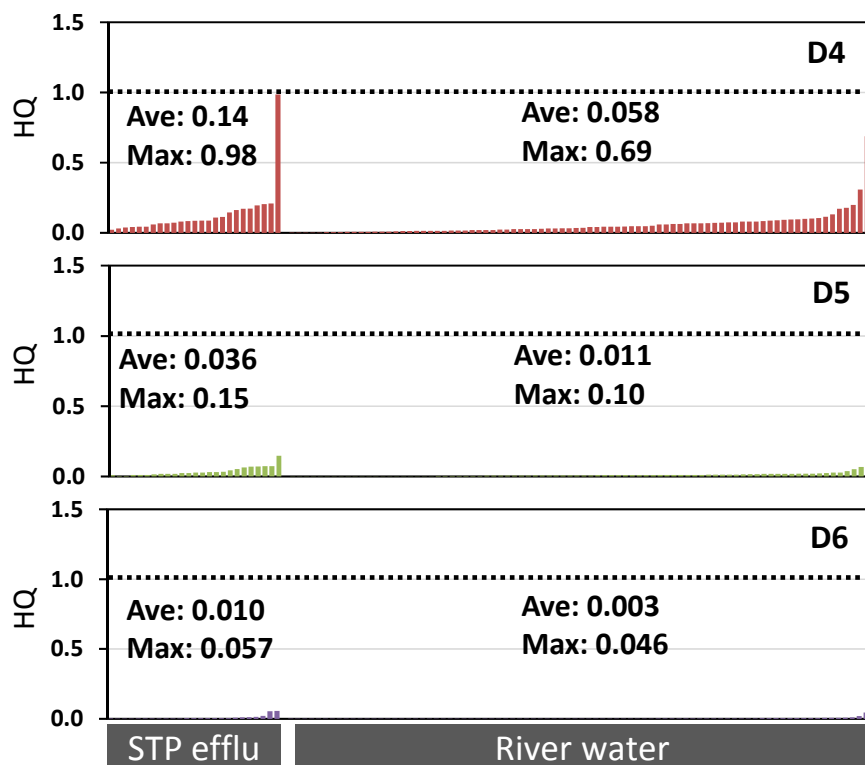
HQ<1: リスク低い

下水放流水と河川水におけるVMSのハザード比(HQ)

(a) PNEC (μg/L) 【カナダ環境省】

D4	D5	D6
0.2	15	4.6

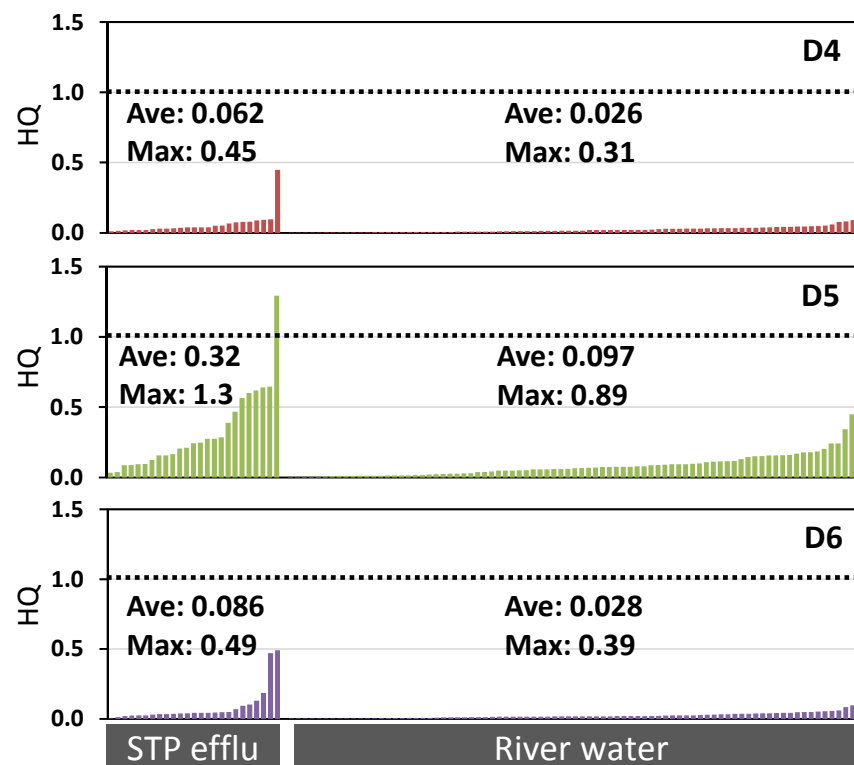
水溶解度 D4: 56 D5: 17 D6: 5.3



(b) PNEC (μg/L) 【英国環境局】

D4	D5	D6
0.44	1.7	0.53

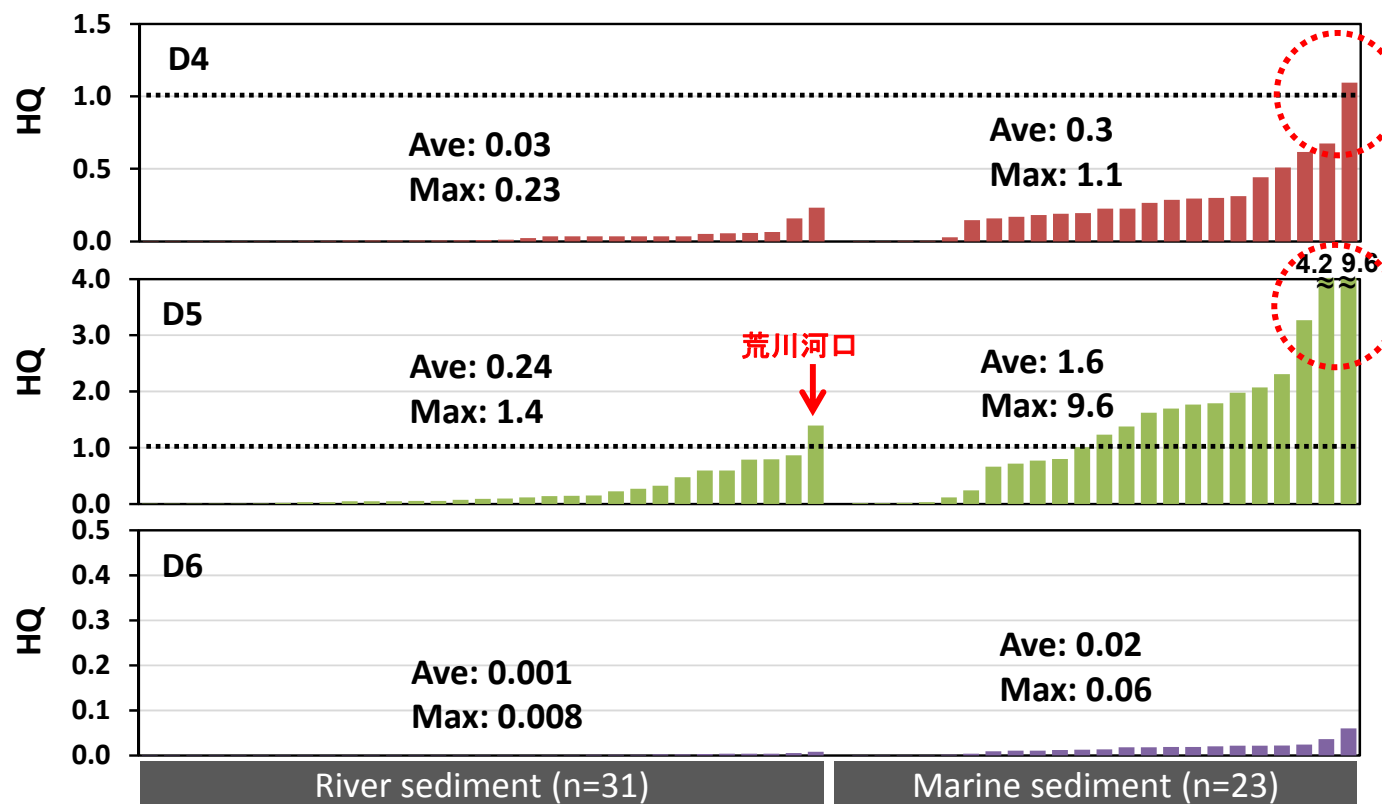
水溶解度の1/10に設定



底質におけるVMSのハザード比(HQ)

PNEC (ng/g-dry) 【英国環境局】

	D4	D5	D6
河川底質	540	2,200	36,000
海底質	54	220	3,600



湾奥東部で高い
→工業地帯の影響？

河口域で高い
→生活排水由来
東京湾底質:57%が
HQ≥1

HQが大きく1を下回
る

D5について底生生物へのリスクが懸念 → 河口域など高濃度で蓄積している地域での詳細調査や継続モニタリングによる濃度推移の見極めが必要

謝辞

研究協力

- ・アドバイザー: 中野武氏(大阪大)、橋本俊次氏(国環研)
- ・シリコン工業会
- ・埼玉県下水道局
- ・埼玉県下水道公社(青木氏、鶴見氏)
- ・埼玉県漁業協同連合会
- ・埼玉県環境科学国際センター(研究室メンバー、金澤氏)
- ・東京久栄(株)
- ・香港市立大学(J.Lam氏)
- ・産業技術総合研究所(山下氏)
- ・ゲステル株式会社(現:国環研 家田氏)



CESS

Center for Environmental Science in Saitama

914 Kamitanadare, Kazo, Saitama 347-0115, Japan

Yuichi HORII

horii.yuichi@pref.saitama.lg.jp

本研究で得られた成果

①高精度分析法開発

ブランクの低減・管理方法を確立
多媒体について高精度・高感度分析法を確立

②発生源データの整備及び環境中への排出状況把握

下水処理施設からの排出傾向を把握
下水処理施設を介した東京湾流域へのVMS排出量を推計

③環境汚染実態の解明

県内河川及び周辺流域の多媒体について汚染実態を包括的に把握
生態毒性値との比較により環状VMSの環境リスクを評価 → 詳細調査の必要性

環境行政への貢献

- 開発した分析法を基に公定法提案中 (ISO規格)
- 水・底質・生物の包括的な環境汚染調査 (エコ調査など) への活用が期待される
- 排出量削減対策等への情報活用
- モデル計算等に環境負荷量情報を利用可能
- 水質も含めたモニタリングは国際的にも少なく貴重なデータ。近い将来予想される国内における化学物質リスク評価への情報活用が期待される